

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-301648

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl. B32B 7/02
C23C 14/08
G02F 1/1343
G06F 3/03
H01B 5/14

(21)Application number : 11-110951

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 19.04.1999

(72)Inventor : KIN TATSUICHIRO
MIKOSHIBA HITOSHI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATE AND TRANSPARENT TABLET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain low reflectivity of a surface of a transparent conductive layer, small coloring of transmitted light and excellent visibility by setting sum of optical film thicknesses of the transparent layers of specific number to a specific value, and specifying chromaticness index b* values of L*a*b* table color of mean reflectivity of a laminated surface and transmitted light of a laminate.

SOLUTION: A transparent conductive layer having a refractive index of 1.7 to + 0.3, a thickness of 20 to 90 nm, a layer having a refractive index of 1.35 to 1.5 and a thickness of 30 to 110 nm and a transparent conductive layer having a thickness of 12 to 30 nm are sequentially laminated from a substrate side. A sum of optical film thicknesses of the three layers is set to about 180 to 230 nm. Mean reflectivity of a laminated surface of the conductive layer at a wavelength of 450 to 650 nm is set to 5.5% or below, and chromaticness index b* values of L*a*b* table color decided according to the Japanese Industrial Standard Z 8729 of the transmitted light of the laminate are set to about 0 to 2. The conductive layer is made of a metal oxide, for example, tin oxide, indium oxide, zinc oxide, gallium oxide or the like and their mixtures are preferably used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3626624

[Date of registration] 10.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-301648

(P2000-301648A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 9 2
	1 0 4		1 0 4 4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	D 4 K 0 2 9
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	5 B 0 6 8
G 0 6 F 3/03	3 1 0	G 0 6 F 3/03	3 1 0 A 5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-110951	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成11年4月19日 (1999. 4. 19)	(72) 発明者	金 辰一郎 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	御子桑 均 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人 株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体および透明タブレット

(57) 【要約】

【課題】 表面の反射率が低く、かつ透過光の着色が少ない、タブレットに有用な透明導電性積層体を提供する。

【解決手段】 有機高分子からなる特定の基板の少なくとも一方の面に、単層または複数層の光学干渉層及び透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体であり、透明導電層の積層面の波長450～650 nmにおける平均反射率が5.5%以下であって、かつ該積層体の透過光の日本工業規格28729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティクネス指数b*値がおよそ1～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体。

(2)

特開2000-301648

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、(A1)屈折率が1.7から透明導電層の屈折率+0.3の範囲にあり膜厚が20～90nmの範囲にある層(H,層)、(B1)屈折率が1.35～1.5の範囲にあり膜厚が30～110nmの範囲にある層(L,層)、(C)膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層、が積層されており、(D)該3層の光学膜厚の和がおおよそ180～230nmの範囲であり、(F)該透明導電層の積層面の波長450～650nmにおける平均反射率が5.5%以下であって、かつ(G)該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL'a'b'表色系のクロマティクネス指数b'値がおおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項2】 H,層および/またはL,層が、主として金属アルコキシドを加水分解および縮合してなる層であることを特徴とする請求項1記載の透明導電性積層体。

【請求項3】 L,層が主としてケイ素アルコキシドを加水分解ならびに縮合してなる層であり、H,層が主としてチタンウムアルコキシドおよび/またはジルコニウムアルコキシドを加水分解ならびに縮合してなる層であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項4】 (E)該L,層表面の反射率は波長260～390nmの範囲内に極小点を有する請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項5】 有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、(A2)屈折率が1.7から透明導電層の屈折率+0.3の範囲にある層(H,層)、(B2)屈折率が1.35～1.5の範囲にある層(L,層)、(C)膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層、が積層されており、(E)該L,層表面の反射率は波長260～390nmの範囲内に極小点を有し、(F)該透明導電層の積層面の波長450～650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ(G)該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL'a'b'表色系のクロマティクネス指数b'値がおおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項6】 H,層および/またはL,層が、主として金属アルコキシドを加水分解および縮合してなる層であることを特徴とする請求項5記載の透明導電性積層体。

【請求項7】 L,層が主としてケイ素アルコキシドを加水分解ならびに縮合してなる層であり、H,層が主としてチタンウムアルコキシドおよび/またはジルコニウムアルコキシドを加水分解ならびに縮合してなる層であることを特徴とする請求項5または6記載の透明導電性

積層体。

【請求項8】 (D)該3層の光学膜厚の和がおおよそ180～230nmの範囲である請求項5～7のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項9】 有機高分子からなる基板の片面もしくは両面に樹脂架橋層からなる保護層が積層されていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項10】 有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板の屈折率が1.7以上であって、少なくとも該基板側から順に、(A3)屈折率が1.35～1.5の範囲にあり膜厚が10～30nmの範囲にある層(L,層)と、(C3)膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層とが積層されており、

(F)該透明導電層の積層面の波長450～650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ(G)該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL'a'b'表色系のクロマティクネス指数b'値がおおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項11】 L,層が主としてケイ素アルコキシドを加水分解ならびに縮合してなる層であることを特徴とする請求項10記載の透明導電性積層体。

【請求項12】 二枚の透明電極基板が電極面を相対して配置される透明タブレットにおいて、少なくとも一方の透明電極基板として請求項1～11のいずれかに記載の透明導電性積層体を用いたことを特徴とする透明タブレット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面上に、基板側から光学干渉性を有する層と透明導電層がこの順に積層されてなる光の透過率の極めて高い透明導電性積層体に関するものであり、更にはこの透明導電性積層体を少なくとも一方の透明電極基板として用いた透明タブレットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報表示用の液晶ディスプレイと情報入力用の透明タブレット（タッチスイッチ、タッチパネル、フラットスイッチとも称される）を搭載した携帯型の情報機器が広く使用され始めている。透明タブレットとして多く用いられている抵抗膜方式の透明タブレットは、透明導電層が形成された二枚の透明電極基板がおおよそ10μm前後の間隔で相対させて構成されており、外力を加えた部分のみで両電極が接触してスイッチとして動作するものであり、例えばディスプレイ画面上のメニューの選択あるいは図形や手書き文書の入力等を行なうことができる。

【0003】このような透明電極基板としては、ガラスや各種の熱可塑性高分子フィルム等の基板上に、例えば

(3)

特開2000-301648

3

酸化錫を含有するインジウム酸化物（ITO）、酸化亜鉛等の金属酸化物による透明導電層を積層したものが広く用いられている。

【0004】さて、ここで透明タブレットは液晶表示装置、CRT等の各種のディスプレイ上に配置される場合が多いが、透明タブレットを光が通過する際の光の反射率や吸収率が大きいとディスプレイ表示画面のコントラストや輝度の低下をもたらすので好ましくない。

【0005】また前記の基板上に透明導電層のみを一層積層した場合、基板と透明導電層間および透明導電層と空気間との二つの界面での反射光の光干渉や、透明導電層自体の光吸収等に起因して、透明電極基板を透過する光に着色が観られる場合が多い。例えば、現在透明タブレットの用途では透明導電層の膜厚がおよそ20～30nm程度のもので広く用いられており、透過光には若干茶色がかった着色が観られる場合が多いが、こうした着色の程度が著しい場合にはディスプレイ表示画面の色相の変化をもたらすので好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前者の透明電極表面の反射率を低減する方法として透明導電層の下地に適当な光学干渉性を有する層（以下光学干渉層と記す）を積層する方法の提案が本出願人のいくつかの出願特許、例えば、特許第1815750号公報、特開平8-216327号公報、特開平10-24516号公報等において為されているが、後者の透明導電基板の透過光の着色現象については、必ずしも十分に抑制できているとは言えなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光学干渉層と透明導電層とが特定の関係を満足することにより、上記問題点を解決できることを見出した。

【0008】すなわち本発明は、第一に、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、（A1）屈折率が1.7から透明導電層の屈折率+0.3の範囲にあり膜厚が20～90nmの範囲にある層（H₁層）、（B1）屈折率が1.35～1.5の範囲にあり膜厚が30～110nmの範囲にある層（L₁層）、（C）膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層、が積層されており、（D）該3層の光学膜厚の和がおよそ180～230nmの範囲であり、

（F）該透明導電層の積層面の波長450～650nmにおける平均反射率が5.5%以下であって、かつ

（G）該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b'表色系のクロマティックネス指数b'値がおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体によって達成される。

【0009】また本発明は、第二に、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積

4

層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、（A2）屈折率が1.7から透明導電層の屈折率+0.3の範囲にある層（H₂層）、（B2）屈折率が1.35～1.5の範囲にある層（L₂層）、（C）膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層、が積層されており、（E）該L₂層表面の反射率は波長260～390nmの範囲内に極小点を有し、（F）該透明導電層の積層面の波長450～650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ（G）該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b'表色系のクロマティックネス指数b'値がおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体によって達成される。

【0010】さらに本発明は、第三に、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板の屈折率が1.7以上であって、少なくとも該基板側から順に、（A3）屈折率が1.35～1.5の範囲にあり膜厚が10～30nmの範囲にある層（L₃層）と、（C3）膜厚が12～30nmの範囲にある透明導電層とが積層されており、（F）該透明導電層の積層面の波長450～650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ（G）該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b'表色系のクロマティックネス指数b'値がおよそ0～2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体によって達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】すなわち前述のように透明タブレット内部の反射率を低減し、無彩色もしくはそれに近い透過光の色彩を得る目的においては、透明導電性積層体の透明導電層が積層された表面の波長450～650nmの平均反射率が5.5%以下であり、かつ透明導電性積層体の透過光の、日本工業規格（JIS規格）のZ8729に定める所のL*a*b'表色系のクロマティックネス指数b'値がおよそ0～2の範囲、好ましくは0～1.5の範囲にあることが重要である。透明導電性積層体の透過光のb'値が2.0を超えると透過光に黄色味を帯びた着色が著しくなって外観が悪化する傾向にあり、また0未満の負の値となる場合には積層体の全光線透過率が著しく低下する傾向にあるからである。

【0012】本発明においては、この透過光の色彩測定に用いる光の種類としては日本工業規格のZ8720に定める標準の光D₆₅を用いるものとし、平均反射率に関しては視感度補正を施さない単純な平均値を用いるものとする。

【0013】これら色彩や透明導電層表面の反射率等は、積層体の透明性が高い場合すなわち積層体の光吸収が少ない場合において、透明導電層と光学干渉層の各層界面で発生する反射光の相互干渉の条件、すなわち各層の膜厚と屈折率および各層の積層順序等により様々に変

(4)

特開2000-301648

5

化する。

【0014】具体的に前記の好ましい色彩を表現するには、透明導電性積層体の透過光の可視域の透過率がおおよそ波長450～530nmの範囲内に極大点を有している事が好ましく、同時に高い透過率を得る観点から、波長470～530nmの範囲内に極大点を有している事がより好ましい。

【0015】そして、このような透過光のスペクトルを得るためには、透明導電層の表面の反射率が波長430～510nmであることが好ましく、450～510nmの領域内に極小点を有する事がより好ましい。第一の発明において、本発明の透明導電性積層体は、有機高分子からなる基板上に、光学干渉層があり、さらにその上に透明導電層が形成されてなる。すなわち、少なくとも基板側から、(A1)H層：屈折率が1.7以上で透明導電層の屈折率よりおおよそ0.3大きい屈折率以下の範囲にあり、かつ膜厚が20～90nmの範囲にある、(B1)L層：屈折率が1.35～1.5の範囲にあり、かつ膜厚が30～110nmの範囲にある、

(C)透明導電層：膜厚が12～30nmの範囲にある、とがこの順に積層されている。H層およびL層の屈折率が前記範囲を外れた場合には、L層上に積層されている透明導電層の表面の反射率を低減する効果が低下してしまうので好ましくない。

【0016】そして上記透明導電性積層体は、(D)該3層の光学膜厚の和がおおよそ180～230nmである。ここで、光学膜厚とは、層の屈折率と膜厚を乗じた値であり、H層とL層と透明導電層との光学膜厚の和がおおよそ180～230nmになるような組み合わせで三つの層を積層することにより、色彩が良好で反射率の低い透明導電性積層体を得ることができる。

【0017】またL層表面の反射率は波長260～390nmの領域内に極小点を有することが好ましい。

【0018】本発明の透明導電性積層体における透明導電層としては、主として金属酸化物からなる層が好ましく用いられ、タブレットの消費電力の低減と回路処理上の必要等から、前記の膜厚12～30nmにおいて表面抵抗値が100～2000Ω/□、より好ましくは150～2000Ω/□の範囲を示す透明導電層を用いることが好ましい。尚、透明導電層の膜厚が12nm未満では抵抗値の経時安定性に劣る傾向があり、また30nmを超えると光学干渉層を積層した場合でも透明導電層の反射率が著しく大きくなるので好ましくない。

【0019】具体的には例えば、錐酸化物やインジウム酸化物、酸化亜鉛、酸化ガリウム等による層およびそれらを適当な割合で混合した材料による層が好ましく用いられ、これらの層に更に酸化タングステン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の1種または2種以上を数重量%程度の割合で添加した材料による層が好ましく用いられる。

6

【0020】これら透明導電層は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、CVD法等の公知の真空製膜プロセスを用いて積層することができる。中でも幅方向、長さ方向での膜厚均一性、組成均一性の面からはスパッタリング法が好ましい。

【0021】上記透明導電性積層体における光学干渉層は、前記H層とL層とからなり、基板上に、前記のH層とL層とを順に積層してなる。H層は、(A)屈折率が1.7から透明導電層の屈折率よりおおよそ0.3大きい屈折率の範囲にあり膜厚が20～90nmであり、L層は、(B)屈折率が1.35～1.5の範囲にあり膜厚が30～110nmの範囲にある。かかるH層とL層を積層してなるものの他にも、例えばH層とL層の積層に加えてH層に接して基板側に、屈折率が約1.5以下で膜厚が30～100nmの層(L'層)や、H層と基板(光学干渉層の下地となる層)との中間の屈折率を有し、膜厚がおおよそ30～100nmの層(M層)等の光学干渉層を設け3層構成としてもよい。

【0022】上記光学干渉層の下地となる有機高分子からなる基板や後述の保護層等と、光学干渉層のうちで下地に接して用いられる層とは、それらの界面の屈折率差が好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上あることが光学干渉層の高い光学干渉効果発現および透明導電層表面の低反射化のために好ましい。

【0023】これらの光学干渉層は、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法等の各種の真空製膜プロセスや、マイクログラビタコート法、マイヤーバーコート法、ダイレクトクラビタコート法等に代表される各種ロールコーティング法やナイフコート法、カーテンコート法、スピンコート法、スプレーコート法等の湿式コーティング法、およびそれらの併用により作成が可能である。

【0024】より具体的には、真空製膜プロセスを用いて作成された各種無機誘電体層、例えばMgF₂、SiO₂、CaF₂、NaF、Na₃AlF₆、LiF、Al₂O₃、CeF₃、LaF₃、NdF₃、TiO₂、MgO、PbF₂、ThO₂、ZrO₂、ZnS、SnO₂、In₂O₃、Sb₂O₃、CeO₂、Nd₂O₃、La₂O₃等およびそれらの混合物からなる層や、湿式コーティング法を用いて作成された樹脂架橋層、例えば、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、錫、タンタル、インジウム等の金属アルコキシドの単体あるいはそれらの混合物を、加水分解ならびに脱水縮合してなる樹脂架橋層や、数十nm以下の粒径の各種金属酸化物の微粒子が分散された樹脂架橋層等を例示することができる。

【0025】これら例示した各種の光学干渉層に関し、その内でも高い生産性を得る観点からは、前記の湿式コーティング法による樹脂架橋層による光学干渉層を用いることが特に好ましく、さらに、湿式コーティングによ

(5)

特開2000-301648

7

8

る樹脂架橋層の中でも、層の機械的強度や安定性、透明導電層や基板等との密着性等に優れているといった観点から、金属アルコキシド、特にチタニウム、ジルコニウムあるいはケイ素のアルコキシドからなる架橋層を用いることが最も好ましい。ここで、チタニウムとジルコニウムのアルコキシドの架橋層は、光学干渉層において屈折率が約1.6以上、場合によっては約1.7以上となる高屈折率層として機能するものであり、ケイ素アルコキシドの架橋層は、光学干渉層において屈折率が約1.5以下の低屈折率層として機能するものである。

【0026】チタニウムアルコキシドとしては、例えばチタニウムテトライソプロポキシド、テトラ-n-プロピルオルトチタネート、チタニウムテトラ-n-ブトキシド、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタネート等が例示され、また、ジルコニウムアルコキシドとしては、例えばジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド等が例示される。

【0027】ケイ素アルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が例示される。

【0028】これらのケイ素アルコキシドは必要に応じて、層の機械的強度や密着性および耐溶剤性等の観点から二種類以上を混合して用いることが好ましい場合が多く、特にケイ素アルコキシドの全組成中に重量比率0.5~60%の範囲で、分子内にアミノ基を有するケイ素アルコキシドが含有されていることが好ましい。

【0029】これらの金属アルコキシドは、モノマーで用いても、あらかじめ加水分解と脱水縮合を行なって適度にオリゴマー化して用いても良いが、通常、適当な有機溶媒に溶解、希釈した塗液を基板上に塗工する。基板上に形成された塗膜は、空気中の水分等により加水分解が進行し、続いて脱水縮合により架橋が進行する。

【0030】一般に、架橋の促進には適当な加熱処理が必要であり、湿式コーティングのプロセスにおいて100℃以上の温度で数分以上の熱処理を施すことが好ましい。また、場合によっては、前記の熱処理と並行して、紫外線等の活性光線を塗膜に照射する事により、架橋性をより高めることができる。

【0031】希釈溶剤としては、アルコール系、炭化水素系の溶剤、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、ヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン等が好適であるが、その他にも、キシレン、トルエン、シクロヘキサノ

ン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソブチル等の極性溶媒も使用可能である。これらのものは単独あるいは二種以上の混合溶剤として用いることができる。

【0032】さて本発明の透明導電性積層体を構成する有機高分子からなる基板については特に限定されるものではないが、該基板の透明性は高い事が好ましく、具体的に波長450~650nmの領域の透過率の平均値が少なくとも80%以上、より好ましくは85%以上あることが好ましい。

10 【0033】本発明の透明導電性積層体を透明タブレットを構成する一対の透明電極基板のうちの入力側の透明電極基板(可動電極基板)に用いる場合、ペン等の外部入力に対して適度に変形するようにある程度の可塑性がある基板を与える有機高分子が好ましい。この為、かかる基板としては、熱可塑性高分子からなるフィルム状の成形基板が好適に用いられる。具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、各種のポリオレフィン、およびこれらの変性物あるいはこれらと別種材料との共重合物等が好ましく例示される。これらフィルム状の成形基板は一般的な溶融押し出し法もしくは溶液流延法等により好適に成形されるが、必要に応じて成形したフィルム状の基板に一軸延伸もしくは二軸延伸を施して機械的強度を高めたり、光学的機能を高めたりする事も好ましく行われる。

30 【0034】このようにして得られ、可動電極基板として好適な該基板の厚みは、およそ10~400μm、より好ましくは20~200μmの範囲にある事がタブレットの動作特性、軽薄性、軽量性の観点等から好ましい。

【0035】また本発明の透明導電性積層体を前記可動電極基板と相対して用いられる透明電極基板(固定電極基板)に用いる場合には、必ずしも可塑性が高い必要はなく、タブレットの使用形態によってはむしろ外力に対する変形の少ない特性(剛直性の高さ)が必要となる場合もあるから、前記の熱可塑性高分子からなるフィルム状の成形基板の他に、同様の熱可塑性高分子もしくはエポキシ系、アクリル系等の各種材料の熱硬化物およびまたは紫外線硬化物等によるシート状の成形基板も好適に用いる事ができる。尚、こうしたシート状の成形基板の成形方法としては、溶融押し出し法、溶液流延法、射出成形法、注型重合成形法等が挙げられる。

40 【0036】また場合によっては前記フィルム状の成形基板の透明電極面と反対側の面に、該基板と別種の、透明電極が形成されていないフィルム状もしくはシート状の成形基板を貼り付けて裏打ちした構成の電極基板等も好ましく用いられる。

50 【0037】このようにして得られ、固定電極基板として好適な該電極基板の厚みはおよそ10~200μm

m. より好ましくは50～1000μm、最も好ましくは70～700μmの範囲にある事が好ましい。

【0038】最近ではタブレットの入力側（使用者側）の面に偏光板を積層する構成の新しいタイプの透明タブレットが開発されてきている。この構成の利点は主として前記偏光板の光学作用によって、タブレット内部における外光の反射率を半以下に低減できる点にある。

【0039】上記基板を、このようなタイプのタブレットに用いる場合には透明電極基板を偏光が通過する事から、基板としてより光学等方性に優れた特性を有するものを用いることが好ましく、具体的に基板の遅相軸方向の屈折率を n_x 、遅相軸方向の屈折率を n_y 、基板の厚みを d (nm)とした場合に $Re = (n_x - n_y) \times d$ (nm)で表される面内リタデーション Re が少なくとも30nm以下、より好ましくは20nm以下であることがさらに好ましい。尚、ここで基板の面内リタデーションの値は日本分光株式会社製の多波長複屈折率測定装置（商品名「M-150」）を用いた波長590nmでの測定値に代表させている。

【0040】これら光学等方性に優れた特性を示す有機高分子としては、例えば、ポリカーボネートや非晶性ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、非晶性ポリオレフィンおよびこれらの変性物もしくは別種材料との共重合物等、エポキシ系、アクリル系等の有機材料の熱硬化成形物や紫外線硬化成形物等が好ましいが、成形性や製造コスト、熱的安定性等の観点から、ポリカーボネート、非晶性ポリアリレート、非晶性ポリオレフィンおよびこれらの変性物もしくは別種材料との共重合物等が最も好ましく挙げられる。

【0041】より具体的には、ポリカーボネートとしては例えば、ビスフェノールA、3,3,5-トリメチル-4-フェノール（4-フェノール）シクロヘキシリデンおよびまたは3,3,5-トリメチル-4-フェノール（4-フェノール）シクロヘキシリデン、フルオレン-9,9-ジ（4-フェノール）、フルオレン-9,9-ジ（3-メチル-4-フェノール）等のビスフェノール成分の単独もしくは共重合からなる平均分子量がおおよそ30000～100000の範囲のポリカーボネート（商品としては帝人化成製「バンライト」やバイエル製「Apec HT」等が例示される）が好ましく例示される。

【0042】また非晶性ポリアリレートとしては、商品として道化学製「エルメック」、ユニチカ製「Uポリマー」、イソノバ製「イサリル」等が例示される。

【0043】また非晶性ポリオレフィンとしては、商品として日本ゼオン製「ゼオネックス」や日本化成ゴム製「アートン」等が例示される。

【0044】またこれらの有機高分子材料からなる基板の成形方法としては、溶融押し出し法や溶液流延法、射出成型法等の方法が例示されるが、優れた光学等方性を

得る観点からは、特に溶液流延法を用いて成形を行なうことが好ましい。

【0045】偏光が通過するタイプのタブレットの用途においては、上記基板の面内リタデーションの値が非常に重要であるが、これに加えて上記基板の三次元屈折率特性、すなわち基板の膜厚方向の屈折率を n_z とした時に $K = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$ で表される K 値が少なくとも-250～+150nm、より好ましくは-200～+100nmの範囲にある事がタブレットの視認性の高い視野角特性を得る上で好ましい。

【0046】ところで上記有機高分子からなる基板の耐溶剤性およびまたはハードコート性が使用用途で要求される性能に対して不十分である場合には、基板の片面もしくは両面に前記特性を向上させる機能を有するような保護層を積層する事が好ましい。ここで保護層上に光学干渉層と透明導電層が積層される場合には、前述のように保護層の屈折率は光学干渉層の接する界面の屈折率差が少なくとも0.1以上ある事が低反射性を得る観点から好ましい。

【0047】ここで耐溶剤性については主にタブレットの作成工程において必要である事から、その作成の方法によって必要となる特性の基準も若干異なるが、おおよそ以下のような耐溶剤性が必要になる。すなわち前述のように基板上に保護層を積層する場合には基板上でこのような耐溶剤性を発現する保護層を積層する事が好ましい。

【0048】耐有機溶剤性：タブレット作成時に透明導電層上に印刷が行われる銀ペーストの溶剤として代表されるトルエン（和光純薬工業社製、特級）をサンプル面に数滴滴下し、25℃で3分間放置後の表面の白濁、膨潤、溶解等の外観変化を目視にて観察し、変化が確認されない場合に耐有機溶剤性を有すると判定する。

【0049】耐アルカリ性水溶液性：透明導電層のパターニング時のレジスト溶解に用いる3.5wt%の水酸化ナトリウム水溶液をサンプル面に数滴滴下し、25℃で3分間放置後の表面の白濁、膨潤、溶解等の外観変化を目視にて観察し、変化が確認されない場合に耐アルカリ性水溶液性を有すると判定する。

【0050】耐酸性水溶液性：透明導電層のパターニングに用いるエッチング液（35wt%塩化銅2鉄水溶液、35wt%塩酸、水を1：1：10の割合で混合したもの）をサンプル面に数滴滴下し、25℃で3分間放置後の表面の白濁、膨潤、溶解等の外観変化を目視にて観察し、変化が確認されない場合に耐酸性水溶液性を有すると判定する。

【0051】尚、透明タブレットの用途においてはハードコート性は必須の特性項目ではないが、タブレットへの繰り返し入力に対する耐久性を高める目的、特に透明導電層の抵抗値やリニアリティの変化、タブレットの安定入力荷重値（ON荷重値）の増加、およびペン等によ

(7)

特開2000-301648

11

るタブレットへの入力に対する基板表面の傷付き、変形等を抑制する目的において、ハードコート性が高い事が好ましい場合が多い。

【0052】これら耐久性を高める観点からハードコート性としては、日本工業規格K5400に定める所の鉛筆硬度が少なくとも2B以上、より好ましくはF以上、最も好ましくは2H以上である事が好ましい。すなわち前述のように基板上に保護層を積層する場合には基板上でこのようなハードコート性を発現する保護層を積層する事が好ましい。

【0053】このような特性を有する保護層としては樹脂架橋層、例えば、アクリル系樹脂の放射線架橋層やフェノキシ系樹脂の熱架橋層、エポキシ系樹脂の熱架橋層およびケイ素アルコキシドの熱架橋層等の各種樹脂架橋層が挙げられる。これらの中でも、アクリル系樹脂の放射線架橋層は、放射線の照射により比較的短時間に架橋度の高い層が得られる事から、製造プロセスへの負荷が少ない特徴があり、最も好ましく用いられる。

【0054】放射線架橋型樹脂は、紫外線や電子線等の放射線を照射する事によって架橋が進行する樹脂を指し、単位構造内に2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート成分を樹脂組成中に含有するアクリル系樹脂が挙げられる。例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサライド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサライド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサライド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリス

12

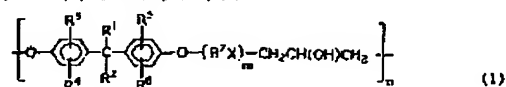
*リトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート等の各種アクリレートモノマーや、ポリエステル変性もしくはウレタン変性、エポキシ変性の多官能アクリレートオリゴマー等が本用途に好ましく用いられる。これらの樹脂は単独の組成で用いても、数種の混合組成で用いても良く、また場合によっては、各種ケイ素アルコキシドの加水分解物を組成中に適量添加することも好ましく行われる。

10 【0055】なお、紫外線照射によって樹脂層の架橋を行う場合には公知の光反応開始剤が適量添加される。光反応開始剤としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等のベンゾフェノン系化合物；チオキサゾン、2,4-ジクロロチオキサゾン等のチオキサゾン系化合物等が挙げられる。

【0056】また、フェノキシ系樹脂の熱架橋層としては、下記式(1)で示されるフェノキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂を多官能イソシアネート化合物で熱的に架橋させた層が挙げられる。

【0057】

【化1】



【0058】ここでR¹～R⁴は、同一または異なる水素または炭素数1～3のアルキル基、R⁵は炭素数2～5のアルキレン基、Xはエーテル基、エステル基、mは0～3の整数、nは20～300の整数をそれぞれ意味する。そうした中でも特にR¹、R²はメチル基、R³～R⁴は水素、R⁵はペンチレン基のものが、合成が容易で生産性の面から好ましい。

【0059】また、多官能イソシアネート化合物としては、一分子中にイソシアネート基を二つ以上含有する化合物であれば良く、以下のものが例示される。2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパンアダクト体、1-シクロヘキサ-1,4-ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、イソボレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キ

シリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、水添ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、ビシクロヘプタントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートおよびそれらの混合物あるいは多価アルコール付加体等。この中でも特に汎用性、反応性の観点から2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート-トリメチロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネ

13

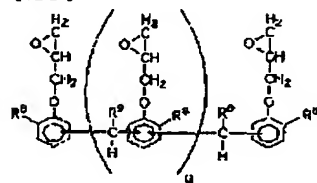
ートが好ましい。

【0060】その他、反応促進剤として、公知のトリエチレンジアミン等の第三アミン、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物を適量添加する事で架橋速度を向上することが可能である。

【0061】また、エポキシ系樹脂の熱架橋層としては、各種のものが使用できるが、その中でも、下記式(2)で示されるノボラック型のエポキシ樹脂を熱的に架橋させた層が好ましい。

【0062】

【化2】



(2)

【0063】ここで、 R^a は水素またはメチル基、 R^b は水素またはグリシジルフェニルエーテル基を示す。また、 q は1~50までの整数を示すが、実際の所、 q の値は一般的に分布を持っていて特定しにくい、平均の数として大きい方が好ましく、3以上さらには5以上が好ましい。

【0064】このようなエポキシ樹脂を架橋させる硬化剤としては、公知のものが適用される。例えば、アミン系ポリアミノアミド系、酸および酸無水物、イミダゾール、メルカプタン、フェノール樹脂等の硬化剤が用いられる。これらの中でも、酸無水物および脂環族アミン類が好ましく用いられ、さらに好ましくは酸無水物である。酸無水物としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの脂環族酸無水物、無水フタル酸等の芳香族酸無水物、ドデセニル無水フタル酸等の脂肪族酸無水物が挙げられるが、特にメチルヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。尚、脂環族アミンとしては、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン等が挙げられ、特にビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタンが好ましい。

【0065】ここで、硬化剤として酸無水物を用いた場合、エポキシと酸無水物との硬化反応を促進する反応促進剤を添加しても良い。反応促進剤としては、ベンジメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1等の公知の第二、第三アミン類やイミダゾール類等の硬化触媒が挙げられる。

【0066】また、ケイ素アルコキシドの熱架橋層としては、2~4官能性、さらに好ましくは3~4官能性のケイ素アルコキシドを二種以上混合して用いることが好ましく、これらをあらかじめ溶液中で適度に加水分解

(8)

特開2000-301648

14

ならびに脱水縮合を行なって適度にオリゴマー化させたものも好ましく用いられる。

【0067】使用可能なケイ素アルコキシドの例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が例示される。

【0068】これらのケイ素アルコキシドによる層は、熱的に架橋が進行するが、必要に応じて紫外線の活性光線を塗膜に照射する事によって、架橋度をより高めることができる。

【0069】尚、これらの保護層は有機高分子からなる基板上に直接、もしくは適当な中間層を介して積層が為される。こうした中間層としては例えば、保護層と基板との密着性を向上させる機能を有する層や、後述するK値が負の三次元屈折率特性を有する層等の各種の位相補償層、基板に加わる応力(垂直応力、水平応力)を緩和する粘弾性特性を有する層、例えば室温付近での貯蔵弾性率がおよそ1 kg/mm²以下であるような層や、水分や空気の透過を防止する機能もしくは水分や空気を吸収する機能を有する層、紫外線や赤外線を吸収する機能を有する層、基板の帯電性を低下させる機能を有する層等が好ましく挙げられる。

【0070】これら保護層の基板への実際のコーティング方法としては、前記の樹脂架橋物の前駆体組成物ならびにフィラー等を各種有機溶剤に溶解して、濃度や粘度を調節した塗液を用いて、被体上に塗工後、放射線の照射や加熱処理等により層を架橋させる。塗工方式としては例えば、マイクログラビヤコート法、マイヤーバーコート法、ダイレクトグラビヤコート法、リバースロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、コンマコート法、ダイコート法、ナイフコート法、スピンコート法等の各種塗工方法が用いられる。

【0071】さて本発明においては必要に応じて、有機高分子からなる基板の表面もしくは基板上にコーティングされる各種のコーティング層の表面が適度に凹凸化させる事も好ましく行われる。

【0072】この一つの目的として、基板もしくは前記各種のコーティング層および透明導電層が積層された積層基板の滑り性を向上させ、基板面と基板面もしくは平板等に密着して動かなくなる現象、いわゆるブロッキング現象を防止する事が挙げられ、電極の焼き付き現象の防止、ロールtoロールのプロセスにおける基板の巻き出し性、巻き取り性の向上、もしくは枚葉プロセスにおける加工台(平板)上の取り扱い性等を高める事ができ

50

15

る。

【0073】又、もう一つの目的として、透明導電層の表面で反射する光を適度に散乱させる事が挙げられる。すなわち透明導電層の表面の平坦性が高い場合には、透明タブレットとして相対配置される一対の透明電極基板の透明導電層表面の反射光が相互干渉すること起因する光干渉縞（ニュートンリング）が肉眼で観察され、タブレットの視認性が低下してしまう場合があるが、透明導電層の表面が適度に凹凸を有している場合には光干渉縞が不明瞭となり、視認性の低下が抑制できる。

【0074】尚、本発明のように光学干渉層が積層される事によって透明導電層表面の反射率の低下が為された場合には、比較的弱い凹凸の程度であっても光干渉縞が効果的に抑制される特長がある。

【0075】ここで本発明の透明導電性積層体の場合においては、前記要件に好適な透明導電層表面の表面粗さは、中心線表面粗さS Ra値でおよそ0.02～0.05 μm の範囲が好適である。S Ra値が0.02 μm に満たない場合には、前記の光干渉縞を不明瞭化する効果が不十分になりやすく、逆に0.05 μm を超える場合には、透明導電層表面での光散乱性が著しく増加し、表示画像のぼやけや積層体透過率の低下等の不利を生じ易い。

【0076】更にもう一つの目的として、ペン等による入力が行われる側の基板表面で反射する外来光（太陽光、室内照明光など）を適度に散乱させる事により防眩性を付与する事が挙げられる。すなわちこの入力が為される側の基板表面が平坦である高い場合には、該表面で外来光が正反射するのでいわゆる映り込み現象が発生しやすく、タブレットの視認性が低下してしまう場合が多い。これに対し、該表面が適度に凹凸を有している場合には外来光が該表面で適度に散乱反射され、前記映り込み現象の抑制すなわち防眩性の発現が為される。

【0077】尚、この入力が為される側の基板表面に、主に波長450～650 nmの領域の反射率を源とする機能を有する光学干渉層を積層する事によっても前記の映り込み現象の低減が実現できるので、場合によってはこうした光学干渉層を該表面に積層することも好ましく行われる。この場合には該表面がある程度平坦であっても構わないが、より好ましくは該表面が比較的弱い凹凸を有している事が好ましい。こうした光学干渉層を形成する材料、形成法としては、前述の透明導電層の下地として積層する光学干渉層と同様の材料、形成法が好ましく用いられる。

【0078】このように有機高分子からなる基板の表面もしくは基板上にコーティングする保護層や光学干渉層の表面が適度に凹凸化する方法としては各種のものがあ

(9)

特開2000-301648

16

法、前記基板や各種コーティング層内に適量の微粒子（フィラー）を分散状態で混合させる方法等が挙げられる。

【0079】特に基板上にコーティングされる保護層もしくは光学干渉層内に適量の微粒子を分散状態で混合させる方法が、工程の簡便性、安定性等の観点から最も好適である。

【0080】この場合、微粒子の分散による塗膜強度の低下や光散乱性の上昇、塗膜外観の悪化等を最小限に抑える必要があるが、この目的において、微粒子の平均粒径が塗膜の膜厚の約1.0～2.0倍、より好ましくは約1.0～1.5倍、最も好ましくは1.1～1.3倍の範囲にある微粒子を用いる方法や、微粒子として平均粒径が0.3 μm 以下のものを用い、塗膜内で微粒子がおよそ5 μm 以下、より好ましくは3 μm 以下の凝集径で凝集するような樹脂成分と微粒子の組み合わせを用いる方法等が挙げられる。

【0081】微粒子の混合量については、前者の方法では重量比率でおよそ0.05～5.0%、より好ましくは0.1～3.0%の範囲にあることが好ましい。混合量が0.05%に満たない場合には十分な滑り性が得られない場合が多く、5.0%を超えると光散乱性が著しく増加して、タブレットの視認性を低下させる場合が多いので好ましくない。

【0082】また後者の方法では微粒子の混合割合は重量比率でおよそ0.5～30%、より好ましくは0.5～20%の範囲にある事が好ましい。混合量が0.5%に満たない場合には十分な滑り性で得られない場合が多く、30%を超えると光散乱性が著しく増加する場合が多く、塗膜のクラック等を生じる場合があるので好ましくない。

【0083】微粒子の種類としては、塗工液中で微粒子の沈降が起こりにくいものを用いることが好ましく、具体的には市販の有機シリコン微粒子や架橋アクリル微粒子、架橋ポリスチレン微粒子等が好ましく用いられる。

【0084】本発明によれば、上記透明導電性積層体を少なくとも一方の電極基板として用いることにより、反射及び着色が少なく、透明性が良好なタブレットを提供するものである。ここで本発明の透明導電性積層体をタブレットの一対の電極基板すなわち可動電極基板と固定電極基板の両方に用いた場合に本発明の意図する効果が特に著しくなるので最も好ましいが、可動電極基板と固定電極基板の一方のみに用いても効果を得ることができる。例えば可動電極基板に本発明の透明導電性積層体を用い、固定電極基板に従来の硝子板に透明電極を形成した硝子電極基板を用いたタブレットの構成等においても良好な視認性を得ることができる。

【0085】本発明によれば、本発明の上記透明導電性積層体と同様の性能を示すものとして、特定の光学干渉層を用いることにより、上記の問題点が解決されること

50

17

が明らかとなった。

【0086】すなわち、第二に、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層が積層されてなる透明導電性積層体において、基板側から順に、(A2)屈折率が1.7から透明導電層の屈折率+0.3の範囲にある層(H₁層)、(B2)屈折率が1.35~1.5の範囲にある層(L₁層)、(C)膜厚が12~30nmの範囲にある透明導電層が積層されており、(E)該L₁層表面の反射率は波長260~390nmの範囲内に極小点を有し、(F)該透明導電層の積層面の波長450~650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ(G)該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティクス指数b*値がおよそ0~2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体によって達成される。

【0087】上記透明導電性積層体は、有機高分子からなる基板上に、特定の光学干渉層があり、さらにその上に透明導電層が形成されてなる。すなわち、少なくとも基板側から、(A2)H₁層：屈折率が、1.7以上透明導電層の屈折率よりおよそ0.3大きい屈折率の範囲にある、(B2)L₁層：屈折率が1.35~1.5の範囲にある、(C)透明導電層：膜厚が12~30nmの範囲にある、とがこの順に積層されている。H₁層およびL₁層の屈折率が前記範囲を外れた場合には、L₁層上に積層されている透明導電層の表面の反射率を減じる効果が低下してしまうので好ましくない。

【0088】そして上記透明導電性積層体において、(E)上記L₁層は表面の反射率が波長260~390nmの領域内に極小点を有することにより、色彩が良好で反射率の低い透明導電性積層体を得ることができる。

【0089】さらに、上記透明導電性積層体は、(D)該3層の光学膜厚の和がおよそ180~230nmであるのが望ましい。ここで、光学膜厚とは、前記したように層の屈折率と膜厚を乗じた値であり、H₁層とL₁層と透明導電層との光学膜厚の和がおよそ180~230nmになるような組み合わせで三つの層を積層することにより、色彩が良好で反射率の低い透明導電性積層体を得ることができる。

【0090】H₁層は、膜厚が20~90nmの範囲が好適である。L₁層は、膜厚が30~110nmの範囲が好適である。

【0091】上記透明導電性積層体を構成する透明導電層、有機高分子からなる基板、保護層としては前記と同じものが使用される。

【0092】さらに、本発明によれば、本発明の上記透明導電性積層体と同様の性能を示すものとして、特定の光学干渉層の単層を用いることにより、上記の問題点が解決されることが明らかとなった。

【0093】すなわち本発明は、第三に、有機高分子からなる基板の少なくとも一方の面の最表面に透明導電層

(10)

特開2000-301648

18

が積層されてなる透明導電性積層体において、基板の屈折率が1.7以上であって、少なくとも該基板側から順に、(A3)屈折率が1.35~1.5の範囲にあり膜厚が10~30nmの範囲にある層(L₂層)と、(C3)膜厚が12~30nmの範囲にある透明導電層とが積層されており、(F)該透明導電層の積層面の波長450~650nmの平均反射率が5.5%以下であって、かつ(G)該積層体の透過光の日本工業規格Z8729号に定めるL*a*b*表色系のクロマティクス指数b*値がおよそ0~2の範囲にあることを特徴とする透明導電性積層体によって達成される。

【0094】上記透明導電性積層体は、有機高分子からなる基板上に、単層の特定の光学干渉層があり、さらにその上に透明導電層が形成されてなる。すなわち、少なくとも基板側から、(A3)屈折率が1.35~1.5の範囲にあり膜厚が10~30nmの範囲にある層(L₂層)と、(C3)膜厚が12~30nmの範囲にある透明導電層とがこの順に積層されている。L₂層の屈折率が前記範囲を外れた場合には、L₂層上に積層されている透明導電層の表面の反射率を減じる効果が低下してしまうので好ましくない。

【0095】そして上記透明導電性積層体においては、基板（光学干渉層の下地となる層）の屈折率が1.7以上である場合、例えば二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム（面内屈折率約1.76）等の基板である場合には、光学干渉層は、屈折率が1.35~1.5で膜厚がおよそ10~30nmの範囲である単層構成とすることにより、透過率が高く色相が良好である。ここで基板の屈折率が1.7未満である場合には、前記単層構成の光学干渉層を積層した場合に積層体の透過光のb*値を0~2の範囲に収めることが困難になるが、基板の屈折率が1.7以上である場合に限ってはb*値を0~2の範囲に収め、かつ透明導電層表面の反射率を5.5%以下にすることが可能となる場合もある。

【0096】そして上記透明導電性積層体において、上記L₂層は好ましくは表面の反射率が波長260~390nmの領域内に極小点を有することにより、色彩が良好で反射率の低い透明導電性積層体を得ることができる。

【0097】上記透明導電性積層体を構成する透明導電層、有機高分子からなる基板、保護層としては前記と同じものが使用される。

【0098】以下、本発明の実施例を示す。尚、以下の実施例と比較例における各種特性の評価は次の要領にて行った。

【0099】全光線透過率およびヘイズ値：日本電色工業社製の測定器（商品名「COH-300A」）を用いて測定を行った。

【0100】透過スペクトル、反射スペクトル、反射率の測定、ならびに色彩（b*値）の計算：日立製分光光

10

20

30

40

50

19

度計U3500の積分球測定モードおよび計算プログラムを用いて各スペクトルの測定ならびに色彩の計算を行った。尚、測定光のサンプルへの入射角度は透過モードでは0度、反射モードでは10度とし、反射モードでの測定においてはサンプルの裏面側を市販の黒色スプレーを用いて遮光層を形成し、サンプルの裏面反射や裏面側からの光の入射がほとんどない状態で測定を行った。また反射色彩の計算においては光源として日本工業規格Z8720に規定される標準の光D₆₅を採用し、2度視野の条件で測定を行った。

【0101】耐溶剤性の評価：明細書内の前記記載の方法にて行った。

【0102】ハードコート性の評価：日本工業規格K5400に準拠し、1kgの荷重にて鉛筆硬度を測定した。

【0103】各層の屈折率と膜厚：光学干渉層および透明導電層については、これらの層と屈折率が相違する適当な熱可塑性フィルム基板上に同様のコーティング条件で単層で積層し、該積層面の光反射スペクトル上に干渉効果に基づいて発現する反射率の極大ピークもしくは極小ピークの波長とそのピーク反射率の値を用いて、光学シミュレーションにより算出した。また保護層の屈折率はアッペ屈折率計を用いて測定し、保護層の厚みは前記の光学干渉層と同様の干渉法を用いた計算により求めた。

【0104】【実施例1】厚みが約75μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（帝人製HSL-75、面内屈折率約1.64、鉛筆硬度F）の片面に二層からなる光学干渉層を積層した。

【0105】すなわちまずテトラブトキシシタネート（日本曹達社製の商品名「B-4」）をリグロイン（和光純薬工業社製の等級が一級品）とブタノール（和光純薬工業社製の等級が特級品）の混合溶媒で希釈した塗液を用いてロールコーティングし、130℃で2分間熱処理して、膜厚約41nm、屈折率約1.82の層を形成した。

【0106】次に該層上に下記組成からなる塗液を用いてロールコーティングし、130℃で5分間熱処理して、膜厚約51nm、屈折率約1.47の層を形成した。すなわち水720重量部と2-プロパノール1080重量部と酢酸46重量部を混合した後に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製の商品名「KBM403」）480重量部とメチルトリメトキシシラン（信越化学社製の商品名「KBM13」）240重量部とN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製の商品名「KBM603」）120重量部を順次混合し、3時間撹拌して前記アルコキシシラン混合液の加水分解、部分縮合を行い、さらにイソプロピルアルコールと1メトキシ2プロパノールの重量比率1：1の混合溶媒で希釈して該層形

(11)

特開2000-301648

20

成用の塗液とした。尚、この光学干渉層が積層されたフィルムの表面の耐溶剤性は良好であった。

【0107】次に、前記光学干渉層が積層されたフィルム表面に透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作製した。透明導電層としてはインジウム-錫の酸化物（ITO）を用い、DCマグネトロンスパッタリング法

により膜厚が約22nmとなるように層を形成した。すなわちターゲットとして酸化インジウムと酸化錫が重量比95：5の組成で充填密度が98%のITOターゲットを用い、スパッタ装置内に前記フィルムをセットした後、1.3mPaの圧力まで排気を行い、ついでArとO₂の体積比98.5：1.5の混合ガスを導入し、雰囲気圧力を0.27Paにした。そしてフィルム温度を50℃、投入電力密度が1W/cm²の条件でスパッタリングを行い、前記光学干渉層上にITOによる透明導電層を積層した。この透明導電層の表面抵抗は約230Ω/□であり、屈折率はおよそ2.0であった。表1にこの透明導電性フィルムの光学特性について記す。

【0108】【実施例2】厚みが約188μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製OFW-188、面内屈折率1.65前後、鉛筆硬度F）の両面に以下のように保護層を積層した以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。

【0109】すなわち光学干渉層および透明導電層を積層する側のフィルム面には、ポリエステルアクリレート（東亜合成化学製M8560）50重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬製DPH-A）50重量部、光開始剤（チバガイギー製イルガキュア184）7重量部、レベリング剤としてシリコンオイル（東レ・ダウケミカル製SH28PA）0.03重量部、希釈溶剤として1メトキシ2プロパノール200重量部からなる塗液を用いてロールコーティングを行い、60℃で1分間溶剤を乾燥させた後にランプ強度が160W/cm²の高圧水銀灯を用いて積層光量約600mJ/cm²の条件で紫外線の照射を行ってコーティング層を硬化させ、膜厚が約4.3μmの表面が平滑な保護層を積層した。

【0110】また前記と反対側のフィルム面には、前記塗液組成に更にフィラーとして平均粒径が約4.5μmのシリコーン架橋微粒子（東芝シリコーン製トスパール145）を2.0重量部添加してなる塗液を用いて、前記と同様にコーティングを行い、膜厚が約4.1μmで表面に一樣に微細な凹凸が形成された保護層を積層した。

【0111】これらの保護層の屈折率はアッペ屈折率計によればおよそ1.53前後であり、フィルム上での鉛筆硬度はともに2Hで、耐溶剤性も良好であった。また前記微細な凹凸が形成された保護層の表面は良好な防眩性を有していた。

【0112】更に前記の表面平滑な保護層上に実施例1

50

21

と全く同様に光学干渉層および透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作成した。表1に本フィルムの光学特性について記す。

【0113】〔実施例3〕厚みが約75 μ mの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製OFW-75、屈折率1.64、鉛筆硬度F）の両面に以下のように保護層を積層した以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。

【0114】すなわち光学干渉層および透明導電層を積層する側のフィルム面には、ポリエステルアクリレート（東亜合成化学製M8560）50重量部、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬製DPH-A）50重量部、フィラーとして平均粒径が約3.0 μ mのシリコン架橋微粒子（京芝シリコン製トスパール130）を1.0重量部、光開始剤（チバガイギー製イルガキュア184）7重量部、レベリング剤としてシリコンオイル（東レ・ダウケミカル製SH28PA）0.03重量部、希釈溶剤として1メトキシ2プロパノール200重量部からなる塗液を用いてロールコーティングを行い、60℃で1分間溶剤を乾燥させた後にランプ強度が160W/cm²の高圧水銀灯を用いて積層光量約600mJ/cm²の条件で紫外線の照射を行ってコーティング層を硬化させ、膜厚が約2.7 μ mで表面に一様に微細な凹凸が形成された保護層を積層した。

【0115】また前記と反対側のフィルム面には、前記塗液組成のシリコン架橋微粒子を混合していない組成の塗液を用いて、前記と同様にコーティングを行い、膜厚が約2.7 μ mの表面の平滑な保護層を積層した。

【0116】これらの保護層のフィルム上での鉛筆硬度はともにHないしは2Hであり、耐溶剤性も良好であった。

【0117】更に、前記の表面に一様に凹凸が形成された保護層上に実施例1と全く同様に光学干渉層および透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0118】この透明導電性フィルムを可動電極基板として用い、固定電極基板として厚みが1.1mmで片面にITOによる透明導電層が積層された硝子板を用いて、公知の方法で作成した透明タブレットを市販の三波長紫外ランプ下で観察したところ、光干渉縞（ニュートンリング）の発生は観られず、非常に視認性に優れていた。

【0119】〔実施例4〕実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を47nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を57nmとした以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0120】〔実施例5〕実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を74nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を30nmとした以外は全

(12)

特開2000-301648

22

く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0121】〔実施例6〕実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を38nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を47nmとした以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0122】〔実施例7〕実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を53nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を65nmとし、透明導電層の膜厚を15nmとした以外は全く実施例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0123】〔実施例8〕実施例3において表面に一様に凹凸が形成された保護層上に、RFマグネトロンスパッタリング法により膜厚が約34nm、屈折率が約2.2の酸化ジルコニウム層を形成した。すなわちターゲットとして充填密度90%の酸化チタンのターゲットを用い、スパッタ装置内に前記フィルムをセットした後、1mPaの圧力まで排気を行い、ついでArとO₂の体積比98:2の混合ガスを導入し、雰囲気圧力を0.27Paにした。そしてフィルム温度を50℃、投入電力密度が1W/cm²の条件でスパッタリングを行い、酸化ジルコニウム層を積層した。

【0124】次にDCマグネトロンスパッタリング法により膜厚が51nm、屈折率が約1.46の酸化珪素層を形成した。すなわちターゲットとして珪素のターゲットを用い、スパッタ装置内に前記フィルムをセットした後、1mPaの圧力まで排気を行い、ついでArとO₂の体積比70:30の混合ガスを導入し、雰囲気圧力を0.27Paにした。そしてフィルム温度を50℃、投入電力密度が1W/cm²の条件でスパッタリングを行い、酸化珪素層を積層した。

【0125】その後実施例1と全く同様に酸化インジウムによる膜厚22nm、屈折率2.0の透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0126】〔実施例9〕基板として厚みが約100 μ mのポリカーボネートフィルム（帝人製ピュアエース、屈折率1.586、鉛筆硬度6B以下、面内リタデーション10nm以下）の両面に実施例3と全く同様に保護層を積層し、更に実施例3と全く同様に片面の保護層上に光学干渉層と透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作成した。これらの保護層のフィルム上での鉛筆硬度はともにBであり、耐溶剤性も良好であった。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0127】〔比較例1〕実施例3においてチタンアルコキシドの硬化層および珪素アルコキシドの硬化層を積層せず、PETフィルム上に直接透明導電層を積層した以外は全く実施例3と同様にして透明導電性フィルムを

50

(13)

特開2000-301648

23

24

作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0128】【比較例2】実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を55nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を66nmとした以外は全く実施例3と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0129】【比較例3】実施例3において積層したチタンアルコキシドの硬化層の膜厚を34nmとし、珪素アルコキシドの硬化層の膜厚を42nmとした以外は全く実施例3と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0130】【比較例4】比較例1と同様に、チタンアルコキシドの硬化層および珪素アルコキシドの硬化層を積層せず、PETフィルム上に直接透明導電層を積層し、透明導電層の膜厚を15nmにした以外は全く比較例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

*例1と同様にして透明導電性フィルムを作成した。本フィルムの光学特性を表1に記す。

【0131】【実施例10】厚みが約100nmの二軸延伸ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム（面内屈折率約1.76、鉛筆硬度F）の片面に単層からなる光学干渉層を積層した。すなわち実施例1で用いたのと同様の珪素アルコキシドによる塗液を用いてロールコーティングし、130℃で5分間熱処理して、膜厚約25nm、屈折率約1.47の層を形成した。

【0132】次に実施例7と同様に膜厚が約15nmのITOからなる透明導電層を積層して透明導電性フィルムを作製した。本フィルムの光学特性を表1に示す。

【0133】

【表1】

測定項目	色相/L [*] 明度/a [*] 黄緑色/b [*] 青	平均反射率 (%)	全光透過率 (%)	ヘイズ (%)	光学厚さ (nm)	反射率の極小波長 (nm)
実施例1	+0.6 殆どなし	4.2	88.6	1.1	194	300
実施例2	+0.8 殆どなし	4.8	89.0	4.7	194	310
実施例3	+0.9 殆どなし	4.7	89.3	1.9	194	310
実施例4	+1.8 僅かに黄色味	3.8	90.8	1.7	207	349
実施例5	+0.0 殆どなし	4.9	89.0	1.9	222	320
実施例6	+0.2 殆どなし	5.3	88.5	2.0	162	286
実施例7	+1.5 僅かに黄色味	2.8	91.8	1.6	192	386
実施例8	+0.8 殆どなし	4.1	88.4	1.6	194	300
実施例9	+0.7 殆どなし	4.4	89.7	1.8	194	310
実施例10	+0.7 殆どなし	5.3	89.2	1.0	透明層のみ	透明層のみ
比較例1	+3.3 赤色味あり	8.1	86.7	2.6	透明層のみ	透明層のみ
比較例2	+3.5 黄色味あり	4.5	86.7	2.1	241	400
比較例3	-0.2 殆どなし	5.1	87.5	2.0	164	280
比較例4	+1.9 僅かに赤色味	5.5	87.2	2.9	透明層のみ	透明層のみ

【0134】注）反射率の測定値は透光やサンプルの裏面反射等の影響により、実際の値より若干大きい値を示す傾向にある。（測定誤差はおよそ、3%以内）

【0135】

【発明の効果】本発明の透明導電性積層体は、透明導電※

※屈表面の反射率が低く、かつ積層体の透過光の着色が少ないという特長を有し、この透明導電性積層体を用いて作成した透明タブレットでは非常に優れた視認性を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

H01B 5/14

識別記号

F1

H01B 5/14

キーワード(参考)

A

(14)

特開2000-301648

F ターム(参考) ZH092 GA62 HA03 NA25 NA28 PA01
PA10
4F100 AA20B AA20C AA21B AA21C
AK01A AK42A AR00B AR00C
AR00D BA04 BA07 BA25
EJ38A GB41 JG01B JG01C
JG01D JN01B JN01C JN01D
JN06B JN06C JN06D JN18C
JN30B JN30C JN30D YY00B
YY00C YY00D
4K029 AA11 AA24 BA50 BB02 BC09
EA01 GA03
5B06B AA22 AA32 BC08 BC13
5G307 FA02 FB01 FC08 FC09